



JP 50-83305

High purity propylene oxide sepn. - from hydroperoxide epoxidation residues by selective multi-stage distn.

Patent Assignee: OXIRANE CORP

Patent Family								
Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type	
US 3881996	A	19750506				197520	B	
DE 2454115	A	19750522				197522		
BE 822375	A	19750520				197523		
NL 7414964	A	19750523				197523		
JP 50083305	A	19750705				197535		
FR 2251561	A	19750718				197536		
GB 1420058	A	19760107				197602		
IT 1021956	B	19780220				197821		
DE 2454115	C	19831103				198345		
NL 180747	B	19861117				198649		

Priority Applications (Number Kind Date): US 73417809 A (19731121)

Abstract:

US 3881996 A

High purity propylene oxide (I) sepn. from catalytic hydroperoxide epoxidation of propylene pdts. contg. propylene (II), (I), CH₃CHO, C₂H₅CHO and matls. (III) of b.p. b.p. (I), is improved by (a) removing (II) by distillation, (b) fractionating the (II)-free crude to give a first overhead contg. CH₃CHO and a first bottom contg. (I), C₂H₅CHO and (III), and (c) separately fractionating the first bottoms to give a second overhead contg. (I) free of aldehydes and (III), and a bottoms contg. (III). The (II)-free crude from step (a) also contains water which is removed as bottoms in the second fractionator. The selective sequence of distillation steps gives a greatly superior quality and yield of (I). Specifically, the first fractionator has a bottom temp. of 35-100 degrees C, the second fractionator a bottom temp. of 50-100 (60-90) degrees C.

Derwent World Patents Index

© 2006 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 1384344

延

優先権主張（国名、出願日、出願番号）

(1) アメリカ合衆国 1973年11月21日特許出願第4,380,949
 (2)
 (3)



特許権

昭和49年11月12日

特許庁官報

1. 発明の名称 聚化プロピレンの回収方法

2. 発明者 フォード・カウンティ
 住 所 (36) アメリカ合衆国 ニュージャージー州
 市名 ブリントン、ヘニーレイクドライブ 100番
 氏名 クヨン・フライズブル・シニミット

3. 特許出願人 マーク・カランティ
 住 所 (36) アメリカ合衆国 ニュージャージー州
 市名 ブリントン、ヘニーレイクドライブ 100番
 氏名 (875) フォード・カウンティ
 代 表 者 逸見
 国籍 アメリカ合衆国

4. 代理人 東京駅中央区日本橋西町2丁目38番地
 住 所 (36) 東京駅中央区日本橋西町2丁目38番地
 氏名 (875) 秋 滢 敏光

5. 補附書類の目録

(1) 保 密 書	1通	(4) 本願書類	1通	削除
(2) 国 例	1通	(5) 類似副本	1通	削除
(3) 保 证 书	1通	(6) (8)	1通	削除
(4) 優先権主張書	1通	(7)	1通	削除
		(8)	1通	削除

特許庁
49.11.12

明細書

1. 発明の名称

聚化プロピレンの回収方法

2. 特許請求の範囲

(1) プロピレンを有機ヒドロペオキシドで接触エボキシ化して得られた聚化プロピレン、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドその他聚化プロピレンより高い沸点を有する物質を含有する実質的にプロピレンを含有しない粗製聚化プロピレンを第一分留槽に装入し、アセトアルデヒドを含有する第一分留槽等頂部分を留出させ、聚化プロピレン、プロピオンアルデヒドおよび聚化プロピレンより高い沸点を有する物質を含有する第一分留槽底部分を取出す工程および

(2) 次に第一分留槽の底部部分を第二分留槽に移入し、実質的にアルデヒド類および高沸点物質を含有しない聚化プロピレンよりなる第二分留槽底部分を取出し、該高沸点物質を含有する第二分留槽等底部分を取出す工程よりなる高純度の聚化プロピレン回収法。

⑩ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪ 特開昭 50-83305

⑫ 公開日 昭50(1975)7.5

⑬ 特願昭 49-129608

⑭ 出願日 昭49(1974)11.12

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号

6761 43

⑮ 日本分類

16 B 42/

⑯ Int.CI²

C07D 301/32

C07D 303/044

3. 発明の詳細な説明

本発明はプロピレンを有機ヒドロペオキシドで接触エボキシ化することによつて得られた実質的にプロピレンを含まない粗製聚化プロピレンから高純度状態で聚化プロピレンを回収することに関する。

種々の触媒の存在でオレフィンを有機ヒドロペオキシドでエボキシ化することは最近広く実証されている。この場合有機ヒドロペオキシドとしてエーテルヒドロペオキシドおよびエチルベンゼンヒドロペオキシドが特に有用とされて知られている。代表的な製造法は米国特許第3,350,422号、同第3,351,635号、同第4,533,218号および同第3,529,756号の各明細書に記載され、それぞれの明細書の記載を明細書で参照した。

オレフィンとしてプロピレンを使用するとき、前述の如くにして製造されるエボキシ化生成物、一般にかたりの量の未反応プロピレン、聚化プロピレンおよび糖類とともに比較的少量のアセト

ルゲヒド、プロピオンアルゲヒド、アクリルアルゲヒド、アセトン、メタノール、ヘキサンおよび水を含有する。このようなエポキシ化生成物を分離した場合その中に含有されている前述の各成分の沸点には次の如くかなりの相違があるにもかかわらず、高沸点をわらすタタ・⁹重量%以上の酸化プロピレンを得ることが困難であることがわかつている。

成 分	沸点、°C
プロピレン	-97
アセトアルデヒド	21
酸化プロピレン	33
プロピオンアルデヒド	48.8
アクリルアルデヒド	52.5
水	100
エチルベンゼン	136

分離によつて未反応プロピレンを酸化プロピレンから分離することに困難はわかつたが、一般に約2重量%までの量で存在するアルデヒド類の分離には問題があつた。それは工業的な目的に光

特開昭50- 83305 (2)
分を酸化プロピレンはプロピオンアルデヒド換算でアルデヒド類の含有量が約100PPM以下、好ましくは約30PPM以下でなければならぬからである。この程度のアルデヒド類の分析は一般にヨウ素滴定法で実施される。

目的とする酸化プロピレン製品を得るために從来実施されていたことは反応生成物がら実質的に重量の未反応プロピレンを除去して得られる酸化プロピレン約タタ重量%を含有する粗製酸化プロピレンを蒸留塔に投入し、酸化プロピレンおよびアセトアルデヒドを含むすべての低沸点物質を第一分離分として除去し、次にこの第一分離分を第二分離塔で分離し、アセトアルデヒドおよび酸化プロピレンより低い沸点を有する物質を塔頂製品として除去し、第二分離塔から抽出した塔底分をたとえばD-バラフィンを使用して抽出蒸留に付してヘキサンその他の中性物質を除去し、プロピオンアルデヒドに換算してアルデヒドを全部で約30~100PPMを含有する酸化プロピレン製品を抽出蒸留を行なつて分離塔から塔頂製品と

して得出することであつた。

アルデヒドをタタ90%程度を含有する酸化プロピレンを回収するときには、酸化プロピレンのかなりの量、すなわちタタの量などがアセトアルデヒドを含む第二分離塔塔底分で損失するので、困難であることがわかつている。

従つて本発明の目的はプロピレンを有機ヒドロバーオキシドで接触エポキシ化することによつて製造し、実質的にプロピレンを含有しない粗製酸化プロピレン製品から実質的な損失なく高純度の酸化プロピレンを回収する方法を得ることにある。

本発明によれば、分離工程の順序が得られる酸化プロピレンの最終的純度、特にアルデヒド含有量に関して主要な効果があることが判明した。アセトアルデヒドおよび酸化プロピレンより低沸点を有する物質の除去を、酸化プロピレンをプロピエンアルデヒドおよび酸化プロピレンより高沸点を有する物質から分離する工程に先行させるとときかなり改良された結果を得られる。さらには、このように分離の成績が蒸留工程の順序によつて

非常に著しくことなるので、酸化プロピレンの損失を最少にして充分高い純度を得るために、蒸留を好ましい順序で行なうことは経済的に非常に重大なことである。

この結果はきわめて異常であつて、分離操作の通常算定できる成績に従つていない。この蒸留の間に正常な物質移動工程をさまたげ、そのため異常な結果を生じる化学反応が起つていると思われる。

本発明によれば、

(a) プロピレンを有機ヒドロバーオキシドで接触エポキシ化することによつて得られ、酸化プロピレン、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドおよび酸化プロピレンより高い沸点を有する物質を含有し、実質的にプロピレンを含有しない粗製酸化プロピレンを第一分離塔に投入し、アセトアルデヒドを含有する第一分離塔塔底分を抽出させ、酸化プロピレン、プロピオンアルデヒドおよび酸化プロピレンより高沸点を有する物質を含有する第一分離塔塔底分を抽出する工程をよび

は、次に第一分留塔塔底部分を第二分留塔に挿入し、実質的にアルデヒド類および高沸点物質を含有しない酸化プロピレンよりなる第二分留塔塔頂部分を取出し、該高沸点物質を含有する第二分留塔塔底部分を取出す工程を逐次実施することとなる酸化プロピレンの回収法が得られる。

第二分留塔の塔頂部分として回収される酸化プロピレンはプロピオンアルデヒドに換算して一般に約3～30 ppmのアルデヒド、好ましくは約3～20 ppmのアルデヒドを含有する。

本発明の実施例のひとつを例示する添付図面を参照して本発明を述べることにする。

前もつて従来の分留操作によつて未反応プロピレンを除去した酸化プロピレン粗製品を管10を経て第一分留塔11の中間部に挿入する。使用したエポキシ化条件によつて粗製品は次の組成を有する。

成 分	量 %
酸化プロピレン	72～79
アセトアルデヒド	0.05～2.0

させるように操作される。第二分留塔の塔頂部分はプロピオンアルデヒドに換算して全アルデヒドを約3～30 ppm含有する。酸化プロピレンより高沸点の酸化プロピレン粗製品の構成は第二分留塔塔底部として管14から取出される。分留塔14は絶対圧約0.70～3.50 kPa(10～50 psia)の圧力および塔底温度約50～100°C、好ましくは約60～70°Cで操作するのが有利である。特に好ましい操作は塔頂圧力絶対圧約1.47 kPa/d(20 psia)であり、塔底温度約50°Cである。分留塔14は気液接触理論段数約20～25段を有する。

さらに酸化プロピレンの純度を高くする簡単の処置の例として、管14内の第二分留塔の塔頂部分を抽出蒸留塔16の中間部に挿入し、たとえば米国特許第3,466,047号明細書に記載のようを酸化プロピレンの抽出蒸留の従来技術を使用してオクタンのような抽出溶媒を第二分留塔の塔頂部分と向流接触させる。プロピオンアルデヒドに換算して約30 ppm以下のアルデヒドを含有する

特開昭50- 83305 (3)

0.01～0.10

プロピオンアルデヒド

+アクリルアルデヒド

アセトン

0.01～0.30

水

0.3～3.0

分留塔11はアセトアルデヒドおよび任意の高沸点物質が第一分留塔塔頂部分として管12より管13を経由して取出すことができ、また酸化プロピレンを含むほとんどの全部の高沸点物が第一分留塔塔底部として管13から取出すことができるよう条件で操作される。分留塔11は好ましくは絶対圧約1.05～7.03 kPa/d(15～100 psia)の圧力および約30°C～100°Cの温度で操作され、分留塔11は塔頂圧力絶対圧約1.47 kPa/d(20 psia)および塔底温度約50°Cで操作するのが特に有利である。一般に分留塔11は気液接触理論段数20～25段を有する。

管13の第一分留塔塔底部は第二分留塔14を中間部に挿入される。第二分留塔14は酸化プロピレンを含有し、アルデヒドを実質的に含有しない第二分留塔塔頂部分を管14を経て塔頂より管15

を経由して抽出蒸留塔16から取出される。酸化プロピレン以上の沸点を有する酸化プロピレン粗製品の成分は抽出蒸留塔16で抽出され、塔底管17から取出される。管17中の抽出液はストリッパー18の中間部に挿入される。ストリッパー18は酸化プロピレンより高い沸点を有する成分が管19を経て塔頂から除去され、抽出液が塔底管17を経て取出され、抽出蒸留塔16の上部部へ環するよう操作される。補給用溶媒は管21から管19に加えることができる。たとえば抽出蒸留塔は絶対圧約1.05～7.03 kPa/d(15～100 psia)で、管19からの挿入容積1部あたり溶媒約2～20部で操作することができる。ストリッパー18は絶対圧約1.05～7.03 kPa/d(15～100 psia)の圧力で操作することができる。

本発明の方法は次の代表的な実施例を図面を用いてさらに例示される。

実施例 1

次の組成を有する酸化プロピレンの粗製品10

重量部を管ノ4から第一分留塔ノ1に挿入した。

成 分	重量%
低沸点成分	痕跡
アセトアルデヒド	0.7
プロピオノンアルデヒド	0.0%
エチルベンゼン	0.6
ヘキセン類	0.0%
水	0.3
アセトン	0.2
酸化プロピレン	残り

第一分留塔ノ1から管ノ3を通過てアセトアルデヒド、酸化プロピレンおよび低沸点成分となりなる等頂部分物、重量部が管出しし、管ノ3から取出される塔底液はノ2重量部であつた。第一分留塔は90度で塔頂圧力絶対圧2.946/cm²(29.2 psia)、塔底温度75°Cおよび過流対流入原料比2で操作した。

管ノ3を通り第二分留塔ノ4から取出す塔頂部分はプロピオノンアルデヒド換算で全アルデヒド含有量約10.3%の酸化プロピレンノ3重量部であ

レインから水を分離し、そのために酸化プロピレンがグリコールに変換することを最低にするという利点があるが、回収された酸化プロピレンは30ppm以上上のアルデヒドを含有する。さらに生元粗製品中の酸化プロピレンノ0.8%以上が分離作業中に、主としてアセトアルデヒド部分を混入して損失し、この損失は回収酸化プロピレン中にアルデヒド濃度を大きく増大させないで低下させるととが不可能であつた。

第二分留塔の塔底液として回収される酸化プロピレンを分析するとき、ベラアルデヒドは検出されなかつた。

実施例2

実施例1に記載した蒸留を第二分留塔ノ4の塔底温度をちがえて反復した。塔底温度75°Cで管ノ3から回収される酸化プロピレンはプロピオノンアルデヒド換算で約10.3%のアルデヒドを含有し、75°Cで約30ppmのアルデヒドを含有し、10°Cで約160ppmのアルデヒドを含有した。

これらの実施例に使用した酸化プロピレン粗製

特開昭50-83305(4)
つた。管ノ4から取出される塔底液はノ3重量部であつた。第二分留塔ノ4はノ3段よりなり、塔頂圧力絶対圧1.412/cm²(14.2 psia)、塔底温度約75°C、過流対流入原料比2で操作された。

従つて前述の如く、アルデヒドノ10ppmを含有する高純度の酸化プロピレンが、第一分留塔ノ1に挿入する原料の量を基準にして酸化プロピレンの損失わざかに約ノ3%で得られた。

比較例1

この比較例で蒸留の順序を逆にして、分留塔ノ4における重量部分除去工程を分留塔ノ1における重量部分除去工程より先に実施した。各分留塔は実施例1に記載した圧力、温度、過流比および段数と同じものを使用して操作した。

第一分留塔(分留塔ノ4)で塔頂から酸化プロピレンをアセトアルデヒドおよび低沸点部分とともに管出させ、次に第一分留塔の塔頂部分を分離してアセトアルデヒドと低沸点部分を除去し、酸化プロピレンを塔底部分として回収した。

この順序を逆にした回収法は早期に酸化プロピ

レンはモリブデンの存在でプロピレンをエチルベンゼンヒドロペーパーオキシドとノ10°Cで反応させ、次に生成した反応生成物を分離して実質的に全量の未反応プロピレンを除去することによつて製造された。

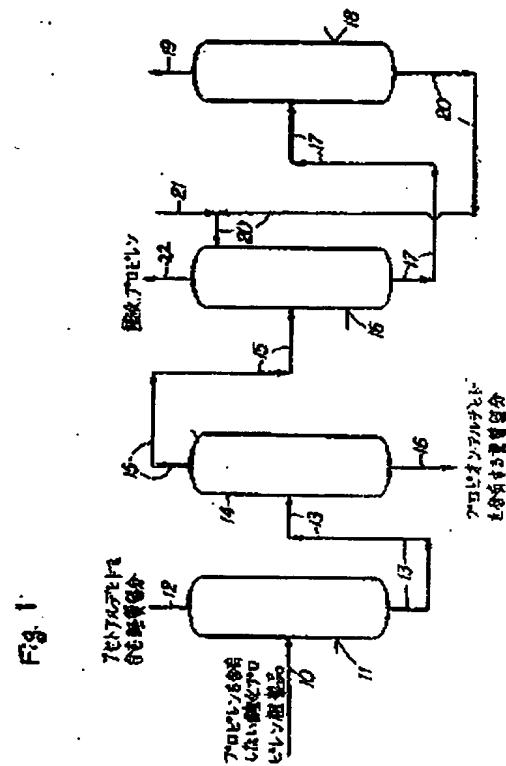
当然のことであるが米国特許第3,623,756号、同第3,750,422号、同第3,751,635号および同第3,753,218号の各明細書に記載されたペーパーオキシド、触媒、反応ペラメーターおよび製法を使用して実質的にプロピレンを含有しないプロピレンを得ることができ、これらのものを292本明細書で参考とした。

各図面の簡単な説明

43
各付図面は本発明による酸化プロピレンの精製装置フローシートである。図面中の各参照番号はそれぞれ次の意味を有する。

ノ1: 第一分留塔、ノ2: 第二分留塔、ノ3: 抽出蒸留塔、ノ4: ストリンパー

代理人弁理士秋沢政光
㊞



一
四

6. 前記以外の 委託者、~~委託新規性~~ 特開昭50- 63305(5)
出願人または代理人

(1) 癰明者·考察者

《王氏類稿》

卷之三

卷之三

版名

卷之三

凶吉
作成條約

卷之三

(2) 特許出願人・実用新案登録出願人

卷五

姓名(名称)

民
主
生
活

卷之三

王水《忠義》

齐·做·成

同 稿

(3) 代 置 人

東京都中央区日本橋兜町2丁目38番地

压多式秤 (6244) 优 惠 章

第二章

卷之三

民國二十九年九月一號

所 著

卷之三

BEST AVAILABLE COPY

昭 57 1.1

特許法第17条の2の規定による補正の掲載
昭和49年特許願第129608号(特開昭
50-83305号 昭和50年7月5日
発行公開特許公報50-834号掲載)につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があつ
たので下記のとおり掲載する。

Int.CP.	識別 記号	序内整理番号
C07D301/32		7043 4C
303/04		7043 4C

件名
件號
(金) 101

自記
手続補正書

昭和56年10月11日

特許庁長官 聖

1. 事件の表示

特願昭49-第129608号

2. 発明の名稱

サンカ
酸化プロピレンの回収方法

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

住所(居所) アメリカ合衆国テキサス州77027,ヒーストン
ポーストオーグプレースドライブ4550番
氏名(名称) オキシラン・コーポレーション

4. 代理人

住所 東京都中央区日本橋兜町2丁目38番地 太洋ビル
氏名 (5792) 井伊士 秋 沢 政 光

5. 補正番号 の日付 昭和 年 月 日(発送)

6. 補正により増加する発明の数 なし

7. 補正の特集 明細書(特許請求の範囲)

8. 補正の内容 別紙の通り

補 正 の 内 容

- 明細書中特許請求の範囲を下記の通り改める。
「(1) (イ) プロピレンを有機ヒドロバーオキシドで
重合エポキシ化して得られた酸化プロピレン、ア
セトアルデヒド、プロピオニルデヒドその他の
酸化プロピレンより高い沸点を有する物質を含有す
る実質的にプロピレンを含有しない粗製酸化プロ
ピレン生成物を第一分留分に投入し、アセトアル
デヒドを含有する第一分留分を留出させ、
酸化プロピレン、プロピオニルデヒドおよび酸
化プロピレンより高い沸点を有する物質を含有す
る第一分留分を投出す工程および
(ロ) 次に第一分留分を投入し、実質的にアルデヒド類および前記高沸点物
質を含有しない酸化プロピレンよりなる第一分留
分を投出し、該高沸点物質を含有する第一分留
分を投出す工程よりなる粗製
酸化プロピレン生成物から高純度の酸化プロピ
レンの回収法。」